

(51) Int. Cl.
C 01 G 51/12
C 06 B 31/00
C 06 D 5/00

F I
C 01 G 51/12
C 06 B 31/00
C 06 D 5/00

Z

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2001-540364
(22) 出願日 平成10年4月13日(1998.4.13)
(23) 優先出願日 平成11年10月15日(1999.10.15)
(24) 国際公開番号 PCT/US98/07157
(25) 国際公開日 平成10年10月22日(1998.10.22)
(26) 優先権主張番号 60/043,325
(27) 優先日 平成9年4月15日(1997.4.15)
(28) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 コーダント・テクノロジーズ・インコーポレーテッド
アメリカ合衆国ユタ州8507, コリントン, ノース・ハイウェイ・83 9100, アイビー・プロパティ
(72) 発明者 フラッドリー, スティーヴ・ジェイ
アメリカ合衆国ユタ州8414, ノース・オグデン, ノース・ジェイ
(73) 発明者 フラッドリー, スティーヴ・ジェイ
アメリカ合衆国ユタ州8414, ノース・オグデン, ノース・ジェイ
(74) 代理人 弁護士 日本一 (9,4名)

特許頁に続く

(54) 発明の名称】 ヘキサアミンジコバルトの製造法

(57) 要約】

コバルト (11) 塩からヘキサアミンジコバルト (111) 製造物を製造する新規な方法が開示される。その生成物はガス発生阻害効果を効率的に有する。

【特許請求の範囲】

1. ヘキサアミンジコバルト (111) 塩の製造方法にして、次の：

(a) $\text{Co}(\text{X})_2$ と NH_4X (5) の、X はクロリド、ブロミド、パークロレートおよびニトレートより成る群から選ばれる少なくとも1種の異子である) との溶液を用意し；

(b) 工程 (a) からの溶液を水酸化アンモニウム、アンモニア含有ガスまたはそれらの組み合わせから成るアンモニア源と合わせ；

(c) 工程 (b) で得られた組み合わせを十分にエージングし；

(d) 工程 (c) のエージングされた組み合わせに表面活性触媒を加え；

(e) 触媒を含有するガス状の酸化剤を導入して反応混合物を形成し；

(f) 該反応混合物の温度を選択された中温に維持し；そして

(g) 工程 (f) からの混合物を冷却し、それよりヘキサアミンジコバルト (111) 塩を前記表面活性触媒との混合物として回収し；

(h) 場合によっては、該ヘキサアミンジコバルト (111) 塩を水からの再結晶化により精製する工程を含んで成る上記の方法。

1. 工程 (a) の溶液が水、硫酸アンモニウムおよび $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ より成る成分から処方されている、請求の範囲第2項による方法。

2. X がニトレートである、請求の範囲第1項による方法。

3. 工程 (f) において中温が30〜50℃の範囲である、請求の範囲第2項による方法。

4. 工程 (a) の溶液が水、硫酸アンモニウムおよび $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ より成る成分から処方されている、請求の範囲第2項による方法。5. 前記方法において、ヘキサアミンジコバルト (111) 硫酸塩 (HACN) がヘキサアミンジコバルト (111) 塩であり、そして HACN を透過により回収し、またコバルトを得られた溶液から回収し；回収された該コバルトを用いて $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ を製造し、かくして製造された $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ を工程 (a) で使用する溶液を調整するために再循環させる、請求の範囲第2項または第3項による方法。

6. 酸素含有ガス状酸化剤が酸素ガス、窒素-酸素ガス混合物、空気およびそれらの混合物から成る、請求の範囲第1項による方法。

7. 工程 (b) のエージングを24時間行う、請求の範囲第1項による方法。
8. 工程 (b) のエージングを20～35℃の温度で行う、請求の範囲第1項による方法。
9. NH_4NO_3 の濃度がコバルト1モル当たり約1.5～約3.0モルである、請求の範囲第2項による方法。
10. 衣荷活性触媒が活性炭から成る、請求の範囲第1項による方法。
11. 回収HACNの理論収率に対して0.8～1.5重量%の衣荷活性触媒を使用する、請求の範囲第1項、第2項、第9項または第10項による方法。
12. 回収されたヘキサアンミンコバルト (III) 塩を使用してガス発生剤組成物を処方する工程をさらに含む、請求の範囲第1項による方法。
13. 回収されたHACNを使用してHACN含有ガス発生剤組成物を処方する工程をさらに含む、請求の範囲第2項による方法。

【発明の詳細な説明】

ヘキサアンミン硝酸コバルトの製造法

発明の背景

1. 発明の属する技術分野

本発明は、コバルト (II) 塩からヘキサアンミンコバルト (III) 硝酸塩結晶： $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_3$ を製造する、低いエネルギー集約的方法に関し、特に有量の気体に急速に酸化あるいは分解され得るヘキサアンミンコバルト硝酸塩結晶の製造に関する。

2. 関連技術の説明

ヘキサアンミンコバルト (III) 硝酸塩結晶 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_3$ (以後、単に“HACN”と呼ぶ) は、六価の中性アンモニオ配位子と、その錯体の電荷をバランスさせるために十分な硝酸塩型酸化性アニオンを含んでなる。

HACNは、他の成分と組み合わせた場合、急速に燃焼あるいは分解して有量の窒素ガスおよび水蒸気のような気体になる性能によってこの技術分野に関連する。HACNをベースとする配合物の有意量の気体への分解は、熱を利用するか、適切な常用の点火装置を使用してこの気体発生反応を開始させることにより、殆ど瞬間的に完了させることができる。

HACN-系配合物の急速に気体を生成する性能と、HACN-系配合物が、常用の装置によって、そのような気体を発生させる能力があることにより、HACNは、例えば自動車エアバッグ補助束縛システムにおける気体発生剤成分として商業的に重要になる。自動車製造業者の利用とその標準に應じるために、HACN系気体発生剤組成物は、エアバッグ用気体発生装置の中で、ペレットもしくは粒子の形状であることが極めて多い。HACNを含むペレットもしくは粒子からの殆ど瞬間的な気体の発生は十分に迅速で、車が事故で衝撃を受けた時から、さもなければ運転者あるいは乗客がハンドルまたはダッシュボードに突っ込むような時までに経過する何分の一秒かの間に、しばしば膨張し得るエアバッグを実用的に展開させる。

HACNのような気体発生剤組成成分の市場的意味の拡大は、政府の規制と使用者の要求の結果、殆どではないにしても、多くの新車にエアバッグが見られる

ようになったことで証明される。しかし、この増大する市場の要求は、コスト効率が良くそして効率的な方式でHCNおよびHCNをベースとする結晶物を製造するための合成経路の開発というより重大な負担を課すことになった。

HACNを製造するための様々な合成経路がこの技術分野で知られている。一つの合成経路は、無機合成 (Inorganic Syntheses)、第2巻、28頁 (Macraem-Hill社、1946年) に成る数段詳細に説明されている。その開示を完全にここに引用、参照することによりそれが本明細書に含まれるものとする。この方法によれば、HCNは硝酸コバルト (II) のような出発原料から合成される。硝酸コバルト (II) (その六水和物0.25モル) を水 (100mL) に溶かし、水溶液にする。次いで、このコバルト溶液に、硝酸アンモニウム (1モル)、活性炭 (0.166モル) および濃アンモニウム水溶液 (NH₃・2.5モル) を次々に加える。次いで、この混合物を通して空気を吹込んで、その溶液が黄褐色になり、そして黄褐色の固体が生成するまで酸化する。この黄褐色の固体を少量の水で洗い、次いでスチーム・バス上で熱い (70℃から100℃) 水 (1300から1500mL) に溶かし、硝酸で完全に酸性にする。次いで、その活性炭を熱濾過する。この濾液を濃硝酸 (200mL) で処理し、そして冷却する。この沈殿したHCNをもう一度水とアルコールで洗い、そして100℃で乾燥する。この方法で得られるHCNの標準的な収率は88%から99%である。

上記文献の反応方法における活性炭は、HCNの理論的収率を基にして考えて、少なくとも2.3重量%の濃度で添加される。

開示をここに内容に引用、参照することにより、それが本明細書に含まれるものとされる。F. A. Cotton (F. A. Cotton) およびG. サイルキンソン (G. Wilkinson)、Advanced Inorganic Chemistry、773-774頁 (第4版、John Wiley & Sons社、1980年) によれば、例えば[C₀(NH₃)₅(NO₃)]⁺のような、置換反応生成物を避けるために界面活性剤として十分な濃度の活性炭が必要であるとされる。

ヘキサアンミンコバルト (II) 塩の、もう一つの合成法が、開示がここに完全に引用、参照することによって本明細書に含まれるものとされる。"Practical Inorganic Chemistry"、第2版、G. パス (G. Pass) およびH. サットクリ

フエ (H. Sutcliffe)、Chapman and Hall社、1982年)の中に説明されている。この方法は、多量の炭素 (7.6重量%) と、酸化剤としての過酸化水素を使用する。さらに、この方法では、この反応は沸点に近い高い温度、例えば70℃から90℃で、コバルト (II) 塩を完全に酸化するために十分な時間加熱することが必要である。さらに、この反応混合物は、次いで活性炭を含むHCNを沈殿させるために00℃近くまで冷却される。次いで、この炭素含有生成物を分離し、そして熱 (70℃から90℃) 硝酸溶液に溶かすことにより精製し、次いで炭素触媒を除去するために熱濾過する。次いで、この濾液を0℃近くまで冷却すると、精製されたHCNが沈殿してくる。

上に説明した合成経路は幾つかの障害に悩まされる。気体発生剤組成物中で用いられる市販のHCN製品中の不純物としては少量 (約1%) の炭素しか許容されないの、市場に受け入れられる製品を提供するためには、活性炭の熱濾過が必要である。これらの合成経路でのHCNの収率は、一般に、理論値の90%から95%以下である。さらにこの文献での経路は、反応工程と熱濾過工程の両方で加熱を必要とするので、非常にエネルギー多消費型である。この所要エネルギーは、結晶化工程あるいは単離工程 (その一つは、反応工程と熱濾過工程の間に挿入される) によって併加される。この単離工程は、その溶液の、例えば約0℃のような凍結温度への冷却を含んでいる。この多いエネルギーを必要とすることに加えて、この方法の実施は、有意な量の、潜在的に環境に有害な炭素物の生成に結びつく。例えば、得られるHCNのグラム当たり20グラムというように多量の炭素物が生成することが報告されている。さらに、単離されたHCNの直径はむしろ大きく、通常約200ミクロンより大きい。気体発生剤組成物中で用いるためには、これらの大きいHCN粒子は、細い直径を小さくする工程にかかわることはならず、その結果、収率がさらに低下し、そして追加の加工を行うことになる。

従って、複数回の加熱と冷却を交互に行う工程を避けてエネルギーを節約し、より少量の活性炭とより安価な試薬で行うことが可能で、潜在的に環境に有害な炭素物の量を減らし、そして生成するHCN製品が、高い収率で、気体発生剤組成物中で使用するために受容できる粒径と純度の粒子として直接得られるHACN

CNの製造方法を提供することが必要である。

本発明の要約

本発明の目的は、この問題にしている技術に関連する上述の問題を解決することを含み、上記の要求を取り扱うものである。

本発明のもう一つの目的は、粒径を小さくするためのさらなる工程または精製工程を必要としないで、気体発生剤組成物中で使用するのに適した適切な粒径と純度を有するHACNを製造する合成経路を提供することである。

本発明のさらなる目的は、HACN反応の進行と完了度をより正確にモニターできる方法を提供することである。

本発明の原理に従って、これらの目的および他の目的が、本発明の方法によってコバルト (II) 塩からヘキサアンミンコバルト (II) 塩を製造することにより達成される。本発明の一つの態様では、構成成分として少なくとも一種のコバルト (II) 塩 (CoX_2)、少なくとも一種の、Xのアンモニウム塩、およびC o (III) テンプレートの六つの配位部位を充填するのに十分な、少なくとも一つの他のアンモニウム源を含んでなる水溶液が用意され、ここでXはクロリド、ブロミド、パークロレートおよび/またはニトレートを表す。これらの場合の最終生成物は、それぞれ、ヘキサアンミンコバルト・塩化物、ヘキサアンミンコバルト・臭化物、ヘキサアンミンコバルト・過塩素酸塩およびHACNである。次に、この水溶液は、場合により予め決められた時間の間、周期的に攪拌あるいは混合されながら反応もしくはエージングされ、ここで予め決められた長さの時間とは、約25と約45ミクロンの間の粒径を有する最終生成物、そして20℃から35℃の温度範囲で95%以上の平均製品収率をもたらすのに十分な時間である。一般に、この水溶液は大体室温で少なくとも約24時間エージング (aging) される。エージングが完了した後、この水溶液に少なくとも一種の界面活性触媒が加えられ、そして混合される。好ましくは、この界面活性触媒は活性炭素である。次いで、この水溶液に、好ましくは気体である少なくとも一種の酸化剤が導入され、そしてその溶液はヘキサアンミンコバルト塩を生成させるために、適度の温度に加熱される。或いは、また、この酸化剤は、界面活性触媒の添加前もしくは同時に添加される。最後に、このヘキサアンミンコバルト塩は分離され

る。

前述の態様に従って提供される方法は、エネルギー節約型で、廃棄物がより少なく、そして気体発生剤組成物に直接混和できるHACN粒子が得られ、それによりさらなる精製工程もしくは粒径を小さくする工程の必要がなくなる。

上記で明確に説明した本発明の原理は、全てのタイプのHACN-含有物品の製造に適用できるが、特に自動車エアバッグ、例えば補助用安全束縛システムで使用するのに適した気体発生剤粒子の製造に採用される。

本発明のこれらの目的および他の目的、特徴および利点は、本発明の原理を实例によって例示している添付図面を併せて参考すれば、以下の詳細な説明から明らかになるであろう。

図面の簡明な説明

添付した図面は本発明を例示、説明するものである。これらの図面において：

図1は、本発明の態様に従ってHACNを合成する反応シーケンスの一つの系統的フロー・ダイアグラム (フロー図) であり；

図2は、本発明の態様に従ってHACNを合成する反応シーケンスの一つの系統的フロー・ダイアグラムであり；

図3は、本発明の態様に従ってHACNを合成する反応シーケンスの一つの系統的フロー・ダイアグラムであり；

図4は、本発明の態様に従ってHACNを合成する反応シーケンスの一つの系統的フロー・ダイアグラムであり；

図5は、本発明の態様に従ってHACNを合成する反応シーケンスの一つの系統的フロー・ダイアグラムであり；

図6は、脱イオン水中での再-スラリー化および追加的アンモニア除去工程、さらなるHACN回収を含む追加の濾過工程；および脱イオン水、 NH_4NO_3 または $\text{C o (NO}_3)_2$ 溶液の任意の部分あるいは全部を再循環する工程のような、さらなる工程を含んでいて、これらの工程の各々は、随意選択工程である、反応シーケンスの一つの系統的フロー・ダイアグラムであり；

図7は、HACNを合成するための常用の方法による反応混合物の、時間の経

過による標準的な温度の変化を例示したグラフであり；そして

図8は、本発明の方法による反応混合物の、時間の経過による温度の変化を例示したグラフである。

発明の詳細な説明

上述のように、本発明の方法は、少なくとも一つのアゾモニア源、少なくとも一種の分子式 (C_0X_2) を有するコバルト (II) 塩および少なくとも一種の X のアゾモニウム塩からの水系反応溶液の調製を含んでいる。本明細書で言及したように、 X は、好ましくは無機のアニオンで、例えば塩酸塩、臭化水素酸塩のようになくとも一種のハロゲンおよび硝酸塩である。 X は、また、過硫酸塩、硫酸塩、シュウ酸塩および亜硫酸アニオンの場合もある。

水系反応溶液中のアゾモニア源の濃度は、 C_0 (III) テンゾレートに六当量のアゾモニアを提供するのに十分な濃度でなければならない。好ましくは、アゾモニア源の濃度は、この水系反応溶液中のコバルトのモル当たり約80モルから約10モルの範囲である。アゾモニア生成源として水酸化アゾモニウムを選ぶのが好ましい。

この水系反応溶液中の X のアゾモニウム塩の濃度は、その C_0 (III) テンゾレートに、対イオン ($HA(CN)$ の場合なら硫酸塩イオン) とアゾモニア塩化子を提供するのに十分な濃度であるべきであり、好ましくはこの水系反応溶液中のコバルトのモル当たり約1.5モルから約3.0モルの範囲である。選ばれるアゾモニウム塩は、製造される希望のヘキサアミンコバルト塩と同じ対イオンを含んでいるべきである。

特に、 $HA(CN)$ の製造では、その出発コバルト含有原料は、コバルト (II) 硫酸塩の水溶液である。この塩水溶液が、硫酸アゾモニウム、水酸化アゾモニウムおよび水系反応溶液を生成するのに十分な水と混合される。

例として、限定するのでなく説明すると、この水系反応溶液は、混合もしくは混合機械を備えた任意の適した大きさの容器内で調製される。この混合物は、好ましくは程よい速度で攪拌され、そしてその塩類を溶解するために混合されて、実質的に均質な混合物が生成する。

次いで、この混合された水系反応溶液は、約26℃と約32℃の間の温度で、所定の時間エージングされるが、この場合の所定時間とは、約2.5と約4.5ミクロンの間の値を有する最終製品と、95%以上の平均製品収率をもたらすに

十分な時間である。この水系反応溶液は、このエージング工程の間、界面活性触媒と過剰な酸化剤を実質的に含んでいない。その温度範囲は、好ましくは約20℃から約35℃の間、そしてより好ましくは約26℃から約32℃の間である。エージング時間は少なくとも約24時間であるのが好ましい。必要なエージング時間は少なくとも約24時間である。この必要なエージング時間はエージング温度によって影響され、温度がより低い場合にはより長いエージング時間が必要になる。

エージングの完了後、エージングした溶液を第二の容器に移すことができるか、またはエージング/反応プロセスを単一の容器内で完了させることができる。この単一の容器は、攪拌装置、熱源もしくは温度制御装置およびスパーヤーもしくはシューアのような、コバルト酸化物の沈殿で詰まることのない程度の大きさの開口で、加えられるガスが溶液中でよく分散されることを確保に足るガス放出装置を装備する。次いで、少なくとも一種の表面活性触媒を水系反応溶液中に導入する。表面活性触媒を導入する間またはその導入に続いて、水性反応溶液を混合することができる。溶液の温度を約32℃〜約38℃に制御する。典型的な表面活性触媒には、活性炭またはガス発生混合物中に存在が少量で許容できるその他の表面活性触媒およびそれらのいずれかの組み合わせ等があるが、これらに限定されない。好ましくは、活性炭が選択される。表面活性触媒処理量のコバルト (III) 塩の比率は、好ましくは約0.8重量%〜約1.5重量%の範囲内、そして、より好ましくは、約0.9重量%〜約1.1重量%の範囲内である。

表面活性触媒の添加と同時にまたはその添加に続いて、一種以上のガス状酸化剤を水性反応溶液中に導入するが、攪拌中に導入するのが好ましい。ガス状酸化剤を反応器の底部に近い位置に設けられたガス発生装置により加え、水性反応溶液全体にわたってガスの分布をも促進する。典型的なガス酸化剤には、酸素含有ガ

ス、例えば酸素ガスまたは酸素ガスと窒素ガスとの混合物、空気並びにそれらのいずれかの組み合わせ等があるが、これらに限定されない。図2は、酸素ガスと組み合わせ状態の典型的酸素含有ガスとして空気の添加を示す。酸素導入速度を変動させることにより、反応速度および最終製品の粒度を修正できる。概して、添加されるガス状酸化剤の量は、硫酸コバルト (II) を酸化するのに足る量である。過剰のガス状酸化剤を使用できるが、好ましくは、酸化剤の量は1モルのコバルト当たり約0.3モル〜約0.6モルの範囲内である。しかし、ガス状酸化剤の濃度は、反応溶液中の特定の試薬ならびに選択した酸化剤および表面活性剤媒に依存し得る。

水性反応溶液1にガス状酸化剤を添加している間、反応溶液を、例えば、加熱または冷却することにより、反応を促進させるのに充分高いが、適切なHACNを溶解させるほど高くない穏やかな温度に維持する。好ましくは、反応溶液を、約30℃〜約45℃の範囲内、より好ましくは、約32℃〜約38℃の範囲内の温度に加熱し、反応が完了するまで継続する。反応の完了は、例えば、UV/可視分光計により50.5nmの波長で反応溶液の吸光度の減少を監視することにより監視できる。反応の完了時に加熱、攪拌、および酸素の添加を停止する。

次いで、反応溶液からHACN生成物を分離する。慣用的な方法のいずれかにより単離を達成できる。例えば、混合物を室温に冷却させてHACNを沈殿させ、次いで、HACN沈殿物を濾過し、乾燥させる。HACNの収率は、典型的には、HACNの理論収量を基準に約92%〜約98%である。炭素収率は、典型的には、沈殿したHACN中に約0.9重量%〜約1.1重量%の濃度で存在する。

図7および8に例証されているように、文献方法に従う方法と本発明の方法とについての温度対時間のプロットの比較は、明らかに、本発明の利点を示す。本発明の方法は、文献方法に従う方法に関連して、温度の極値、それに付随するエネルギー消費を被らない。

本方法のさらに別のバリエーションでは、本発明の方法により生成されるHACNは、適切でしかも望ましい化合物または溶液と直接混合でき、所望の形状でしかも寸法の物品に形成できる。HACN含有組成物は、自動車用エアバッグ中のガス発

生粒子としての特殊な利用性を提供する。このような用途では、HACN粒子は、好ましくは、約25ミクロン〜約45ミクロンの範囲の平均粒径を有する。次いで、HACN粒子を添加剤と混合し、ガス発生組成物に使用するためのペレットに形成される。典型的な添加剤には、酸化剤および/または効率的な燃焼もしくは分解およびガス発生を促進する燃料等があるがこれらに限定されない。

適切な酸化剤には、次の、硫酸塩、亜硫酸塩、過塩素化物、過酸化物、金属酸化物、塩基性金属硫酸塩のような酸化剤、ならびにその他の類似の酸化性物質の種以上があるが、これは例示の目的でありこれらに限定されない。適切な二次的燃料には、次の、尿素、グアニジン、硫酸塩、ニトログアニジンならびに水溶性有機バインダーを含む慣用的な有機バインダーのようなその他の類似の慣用的な燃料物質の一種以上があるがこれは例示の目的でありこれらに限定されない。ガス発生組成物は米国特許第5,516,377号、第5,592,812号および5,608,183号に記載されている（これらの開示すべてを参照として本明細書に含める）。

HACNの純度が重要でなく、低量の酸素不純物を許容できる場合の用途では、反応混合物から活性炭を濾過する工程を省くことができる。ガス発生組成物に使用されるHACN中に存在する約1重量%の酸素不純物は衝撃性能に影響を与えず、事実、ガス発生ペレットの構造一体性を増すことが見出された。

背景の項目で記載した関連技術方法に基づき合成では生成したHACN100g当たりに約4gの活性炭を使用し、したがって、HACNをガス発生組成物に使用されることができるよう、炭素の除去とそれに続くHACNの再結晶を必要とした。本発明の方法は、生成されるHACN100g当たり約1gの炭素を利用する。したがって、この方法による最終HACN製品は、さらに精製することなくガス発生組成物に直接使用できる。

本発明に対するさらに別のバリエーションでは、水性反応溶液のエージングとそれに続く活性炭および酸素ガスの添加を適宜に装備した単一の容器ですべて行うことができる。

その最も広い態様では、上記検討した方法に対して幾つかのバリエーションおよび修正を、本発明の範囲から逸脱しないで実行できる。例えば、硝酸アンモニ

ラムを、適当な量と組み合わせた稀酸に置き換えることができ（またはそれらに加えて使用でき）、水酸化アンモニウム溶液を、水性溶液中で沈立てることができる、無水アンモニウムガスのようなアンモニウムガスに置き換えることができる（またはそれに加えて使用できる）。無水アンモニウムガスを使用することは、反応容積全体を減少させ、それ故、反応により生成される不溶副産物を減少させ、さらに原材料のコストを低下させるので利点がある。このバリエーション

では、アンモニウムガスの添加は、酢酸を $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ 溶液と混合した後に開始することができ、好ましくは、表面活性触媒を加える前に完了させる。エージングさせた反応混合物への酸素ガスの添加は、アンモニウムを加えた後に開始することができ、好ましくは、5.0 5 mlにおける脱光度が最小になるまで継続する。

本発明の別のバリエーションでは、不用濾液を再循環し、エージングしようとする水性溶液を形成するために使用できる。不用濾液を、水を除去し1つ乾炭固形残留物を生成させるために、蒸発させて乾燥工程に付すことができる。この乾炭固形残留物は、次いで、後続するHACH形成に再循環できる。より好ましくは、この濾液から大部分の水を除去し、濃縮した液体を生成させるために、濾液を蒸発させる。再循環した濾液は続く反応における酢酸アンモニウムの一部の代用とする。有利なことには、この再循環工程を行うことにより、処理すべき不純物の総量を減らす。

全工程のコストは、出発試薬用によりやすい原材料を利用することによりさらに下げることができる。例えば、酢酸コバルト結晶の代わりに、酢酸コバルトの溶液を利用できる。さらに、母液を再循環させて、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ を作るのに使用するコバルトを回収できる。

図3は、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ および酢酸アンモニウムのプレミックスの使用を示す。示されているように、このプレミックスを別々に調製することができ、水酸化アンモニウム添加のためにそのまま使用できる。

図4および図5は反応濾液から回収される物質の再使用を示す。これらの実施態様を組合せて使用でき、または所望に応じてその他のプロセスの実施態様と併用することができる。

ここで記載しおよび/または暗示した種々の実施態様を、記載したように含むことができる。

本発明を、下記の非限定的な実施例により、より詳細にさらに示す。

実施例

実施例1

羽根車、加熱鍋、およびその羽根車の直下に設置された大径（5 mm）ガス送出管を備える100ガロンの反応器に、28.0ガロンの脱イオン水を入れた。

その反応器に、酢酸アンモニウム[106.0ポンド、 NH_4NO_3 ：601モル、エールランド・ケミカル社(Elidardo Chemical)]、酢酸コバルト(II)水溶液（170.0ポンド、 Co ：196モル、 OMG 、コバルト15%）および水酸化アンモニウム溶液（207ポンド、 NH_3 ：1600モル、 VWR 、 NH_3 ：29%）を加えた。この溶液を、次に、1分に混合されるまで適度の速度（100rpm）で約5分間攪拌した。その羽根車を止め、そしてその混合物を24〜26℃で68時間静置させておいた。

上記の羽根車を適度の速度（100rpm）で回し、そしてその溶液に活性炭1670g、 C ：56モル、タルコ社(Tarco)を加えた。次いで、酸素ガスを上記ガス送出管経由で15SCFH（標準立圧フィート/時）の速度で加えた。その溶液の温度を35〜40℃の範囲内に維持するために、熱を必要だけ加えた。その溶液をUV/VIS分光計で505nmにおいてモニタした。1：12希釈水性試料の505nmにおける脱光度が0.110未満となったとき、羽根車と酸素の添加を止め、そしてその溶液を室温まで放冷した。金色/褐色の沈殿を濾出し、脱イオン水で洗浄し、そして乾燥した。

収率：理論HACHの97%。 C ：1.1重量%。中央粒度値：34ミクロン。生成物：約70ガロンの反応液および30ガロンの洗浄水。

実施例2

羽根車、加熱鍋、およびその羽根車の直下に設置された2本の大径（3mm）ガス送出管を備える5ガロンの容器に、3000mlの脱イオン水を入れた。その水を攪拌しながら、濃硫酸（360g、5.4モル、 VWR ）をゆっくり加えた

。その反応器に、硝酸コバルト (II) (880 g、Co : 3.0 モル、OMG) および活性炭 (40 g、C : 3.3 モル、ダルコ社) を加えた。次に、その溶液に工業等級アンモニアガスを加えた。約500グラムのアンモニアを加えてから、高純度の酸素ガスを上流の第二ガス送出管を通して加えた。合計521グラムのアンモニアガス (NH₃ : 3.0 モル) を加えたら、アンモニアガスの流れを止めた。NH₃ の脈流中に、温度を約63℃まで上昇させた。酸素ガスを、その溶液における酸素の気泡のピンクがかった色が消失するまで加え、次いで酸素の流れを止めた。その溶液を次いで80℃まで1時間昇温、加熱した。

加熱を止め、その溶液を速やかに0℃まで冷却した。金色／橙色の沈殿を濾別し、次いで熱希薄硝酸溶液から再結晶化させた。

収率：理論HACNの93%。C : 熱濾過後0.06重量%。生成廃物：合成中に3200 g、再結晶化中に14,560 g。

実施例3

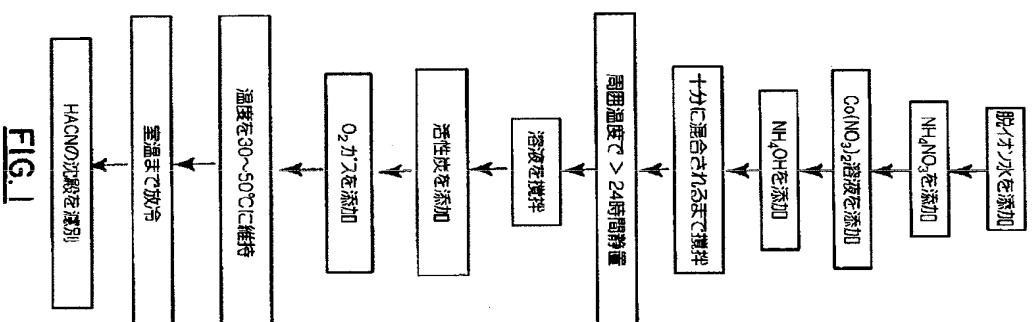
羽根車、加熱源、およびその羽根車の直下に設置された大径 (3mm) ガス送出管を備える19,000mlの容器に、1300mlの脱イオン水を入れた。その反応器に、工業等級硝酸アンモニウム (380 g、NH₄NO₃ : 3.5 モル)、硝酸コバルト (II) 水溶液 (1173 g、Co : 3.0 モル、OMG、コバルト15%)、並びに主として硝酸アンモニウムと硝酸コバルトから構成される従来のHACN配合物から回収された固体物質 (440 g) を加えた。この溶液を、次に、十分に混合されるまで適度の速度 (200rpm) で約5分間攪拌した。その羽根車を止め、そしてその混合物を23〜30℃で約26時間静置させておいた。

上記の羽根車を適度の速度 (200rpm) で回し、そしてその溶液に活性炭 (10 g、C : 0.83 モル、ダルコ社) を加えた。次いで、酸素ガスを上記ガス送出管経由で5SCFHの速度で加えた。その溶液の温度を35〜42℃の範囲内に維持するために、熱を必要だけ加えた。その溶液をUV/Vis分光計で505 nmにおいてモニターした。1:12希釈試料の505 nmにおける吸光度が0.110未満となったとき、羽根車と酸素の添加を止め、そしてその溶液を室温まで冷却した。金色／橙色の沈殿を濾別し、そして乾燥した。

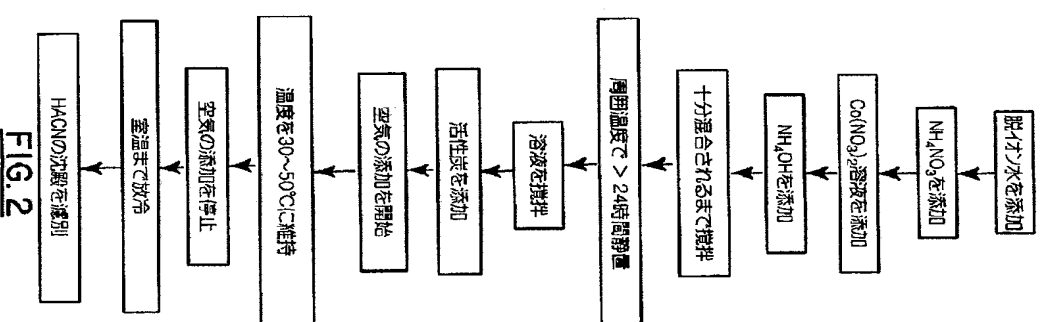
収率：理論HACNの95%。C : 0.91重量%。中央粒度値：29ミクロン。生成廃物：2220 g。

しかし、本発明の目的と原理は1分かつ効果的に達成されたことが分かるだろう。しかし、前記の好ましい特定の態様は本発明の目的のために示され、説明されたものであって、そのような原理から逸脱しない範囲で変更されることがあることは了解されるであろう。従って、本発明は、添付請求の範囲の精神とその範囲内に包含される全ての変更、修正および改善を含むものである。

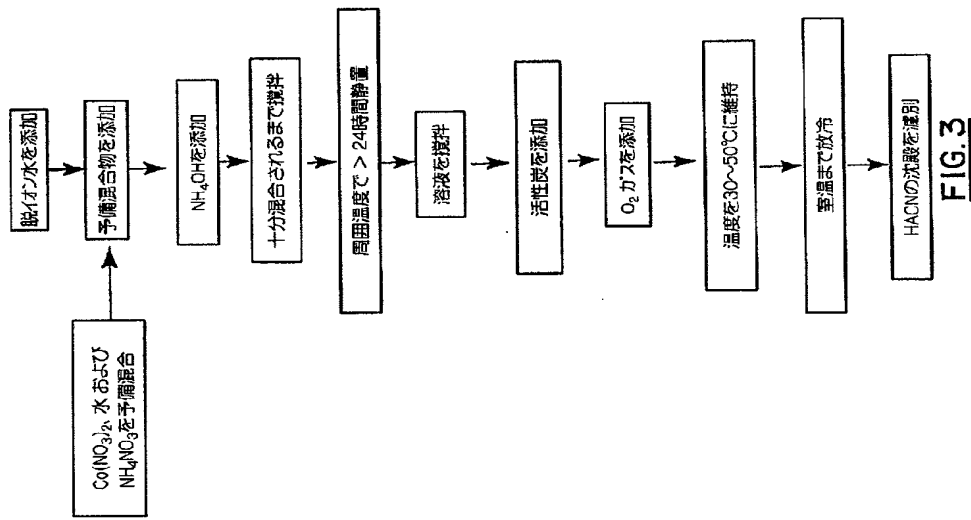
【図1】



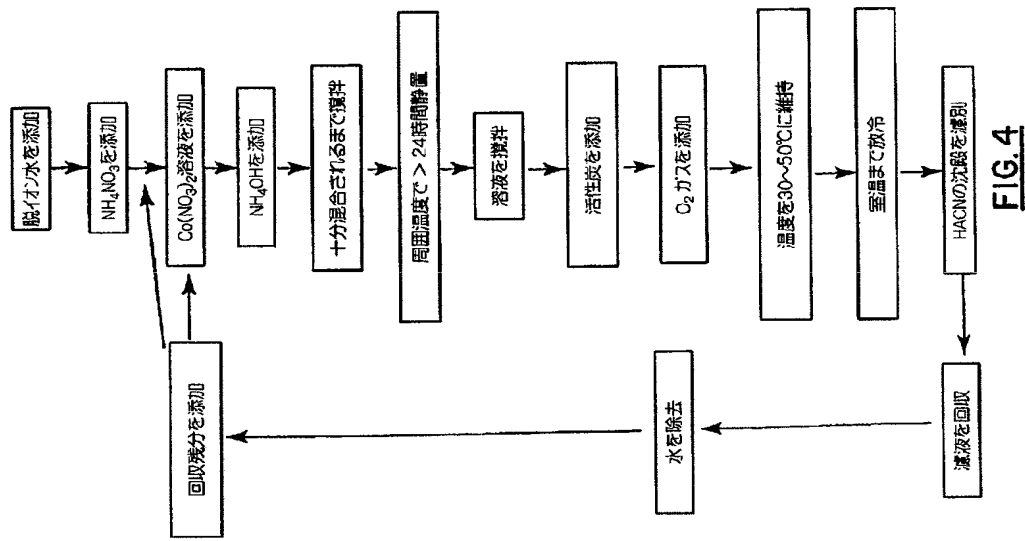
【図2】



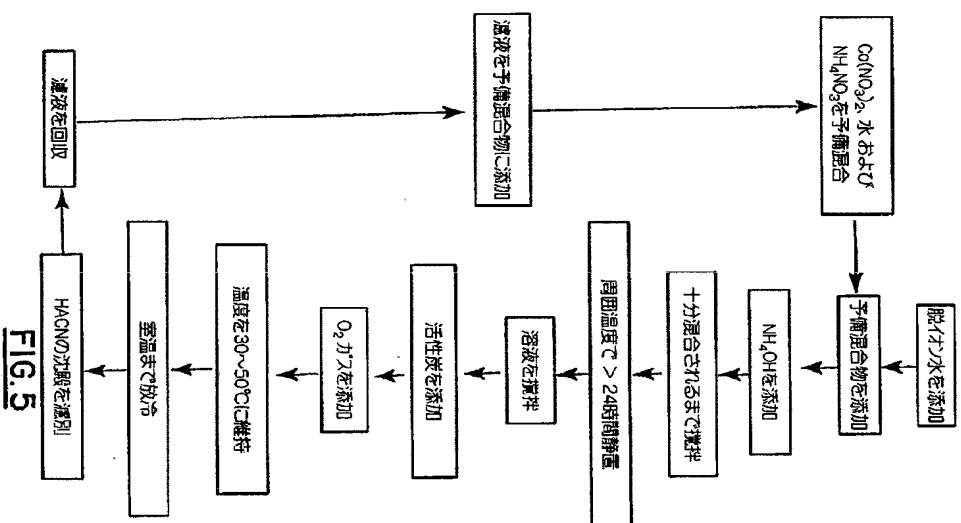
【図3】



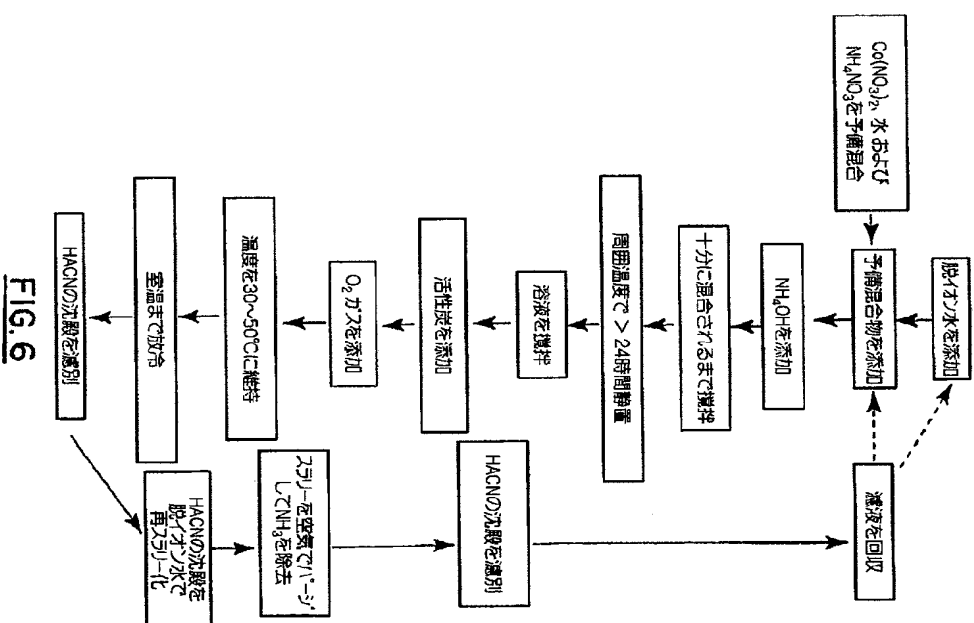
【図4】



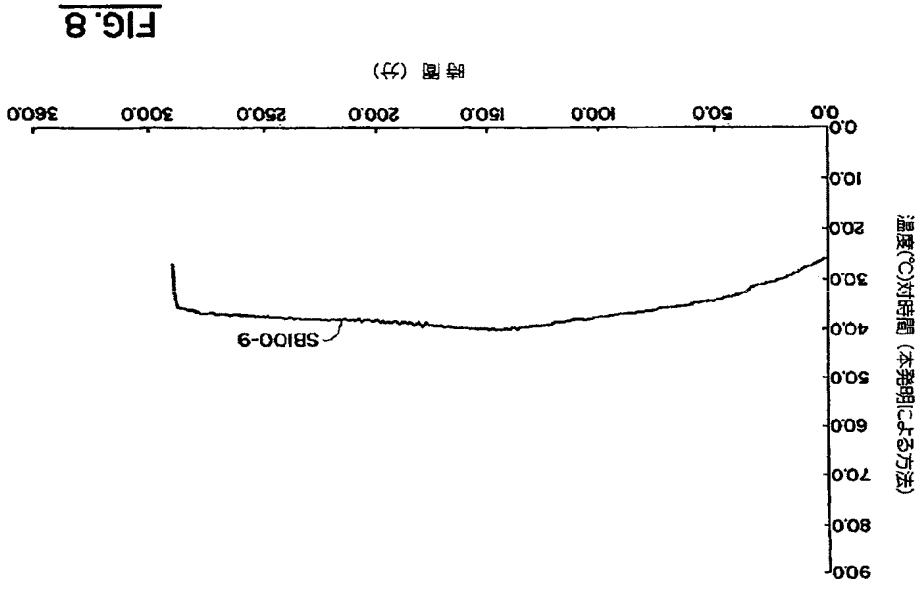
【図5】



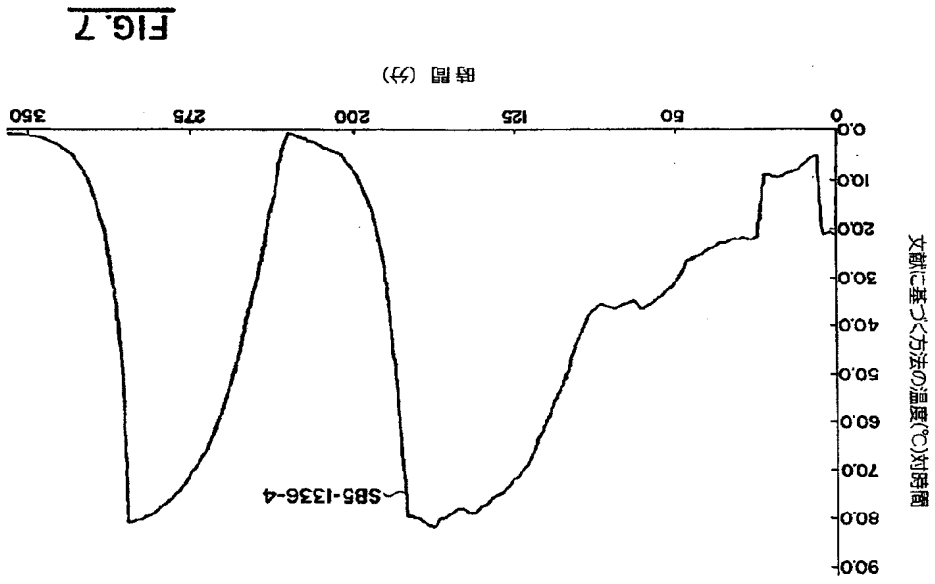
【図6】



【図8】



【図7】



フロントページの続き

(61)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GT, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UC, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BR, BG, HR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GR, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW

(72)発明者 ランド、ダイリー・ケイ
アメリカ合衆国アイダホ州83352、マラド、
サウス・フォールド・ハイウェイ・191
6276